

(11)Publication number:

10-154633

(43) Date of publication of application: 09.06.1998

(51)Int.CI.

H01G 4/12 H01G 4/12

CO4B 41/88

(21)Application number: 08-316138

08259809

(71)Applicant: MATSUSHITA ELECTRIC IND CO

LTD

(22)Date of filing:

27.11.1996

(72)Inventor: HASHIMOTO EMIKO

WASHISAKI TOMOYUKI TANAHASHI MASAKAZU

(30)Priority

Priority number: 07310185

Priority date: 29.11.1995

30.09.1996

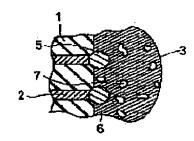
Priority country: JP

JP

(54) CERAMIC ELECTRONIC PART AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To achieve an improved junction property between electrodes and provide a ceramic electronic part with improved reliability by forming the boundary part between external and internal electrodes with an alloy layer principally composed of Ni and Cu in a ceramic electronic part that contains an internal electrode with Ni as a main metal constituent and an external electrode that is made of a sintered body containing a metal constituent with Ag and Cu as main constituents and a glass constituent. SOLUTION: An external electrode constituent metal is mainly made of Cu and Ag, they are sintered and softened at a low temperature in a range of 500-800° C under an atmosphere of low oxygen partial pressure, thus constituting an entire part with an alloy phase 6 that is mainly made of Cu and Ag and obtaining an external electrode 3 where an alloy phase 5 that mainly is made of Ni and Cu is formed at the boundary part with the Ni internal electrode, thus sintering the external



electrode 3 at a low temperature, preventing electrical characteristics from deteriorating due to the reduction in ceramic constituent, and reducing the manufacturing cost of the external electrode.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

28.01.2003

[Date of sending the examiner's decision of

07.10.2004

rejection]



[Date of final disposal for application]

application converted registration]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



(19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-154633

(43)公開日 平成10年(1998)6月9日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

H01G 4/12

361

352

C 0 4 B 41/88

FΙ

H01G 4/12

361

352

C 0 4 B 41/88

C

審査請求 未請求 請求項の数28 OL (全 11 頁)

(21)出願番号

特願平8-316138

(22)出願日

平成8年(1996)11月27日

(31)優先権主張番号 特願平7-310185

(32)優先日

平7(1995)11月29日

(33)優先権主張国

日本 (JP)

(31) 優先権主張番号 特願平8-259809

(32) 優先日

平8 (1996) 9 月30日

(33)優先権主張国

日本(JP)

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 橋本 恵美子

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

(72)発明者 鷲崎 智幸

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

(72)発明者 棚橋 正和

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

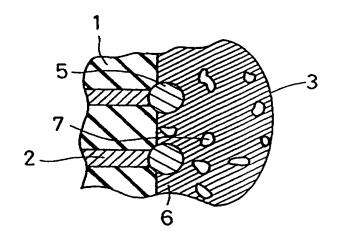
(74)代理人 弁理士 池内 寛幸 (外2名)

(54) 【発明の名称】 セラミック電子部品およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 Niを主要金属成分とする内部電極と、AgとCu を主成分とする金属成分及びガラス成分を含む焼結体か らなる外部電極を含むセラミック電子部品であって、外 部電極と内部電極との境界部をNiとCuを主成分とする合 金相で形成することにより、電極間の良接合性を達成し 信頼性の高いセラミック電子部品を提供する。

【解決手段】 外部電極構成金属をCuとAgを主成分とす る金属にし、これらを低酸素分圧の雰囲気下において50 0-800℃の範囲の低温で焼成して軟化させることによ り、全体がCu-Agを主成分とした合金相6で構成され、Ni 内部電極との境界部にNi-Cuを主成分とした合金相5が形 成された外部電極3を得る。これにより、外部電極3の低 温焼結化が可能となり、セラミック成分の還元による電 気特性の劣化を防止でき、かつ外部電極の製造コストを 低減化できる。





【特許請求の範囲】

【請求項1】 Niが主要金属成分である内部電極を具備するセラミック電子部品の外縁に付設される外部電極を含むセラミック電子部品であって、

前記外部電極が金属成分及びガラス成分を含む焼結体からなり、前記外部電極の金属成分の構成金属がAgとCuを主成分とする金属であり、

かつ前記内部電極との境界部がNiとCuを主成分とする合金相で形成されていることを特徴とするセラミック電子部品。

【請求項2】 前記外部電極の金属成分の構成金属がA gとCuであり、かつ前記内部電極との境界部がNiと Cuからなる合金相で形成されている請求項1に記載の セラミック電子部品。

【請求項3】 前記外部電極の金属成分の構成金属が主としてAgとCuからなり、その他の成分としてAgおよびCu各々と合金を形成しその融点がAgおよびCu各々の融点よりも低下する金属成分から選ばれる少なくとも一種の金属を含み、前記内部電極との境界部がNiとCuからなる合金相で形成されている請求項1に記載のセラミック電子部品。

【請求項4】 前記外部電極の金属成分の構成金属が主としてAgとCuからなり、その他の成分としてAgおよびCu各々と合金を形成しその融点がAgおよびCu各々の融点よりも低下する金属成分から選ばれる少なくとも一種の金属を含み、前記内部電極との境界部がNiとCuおよび前記その他として含む金属成分からなる合金相で形成されている請求項1に記載のセラミック電子部品。

【請求項5】 前記外部電極の金属成分の構成金属が主としてAgとCuであり、その他の成分として、Bi, Ce, Ga, In, Pb, SnおよびZnから選ばれる少なくとも一種の金属を含む請求項1,3または4に記載のセラミック電子部品。

【請求項6】 前記外部電極のAgとCuの重量比(Ag:Cu)が1:99~99:1の範囲にある請求項1,3,4または5に記載のセラミック電子部品。

【請求項7】 前記外部電極のAgとCuの重量比(Ag:Cu)が3:7~9:1の範囲にある請求項2に記載のセラミック電子部品。

【請求項8】 前記外部電極のその他の成分として含む 金属成分の重量比がAgとCuの総重量に対し0.00 1以上である請求項3から6のいずれかに記載のセラミック電子部品。

【請求項9】 前記外部電極焼結体が、前記金属成分とは結合せず、粉体混合時の初期の粒子形状を維持したまま存在する無機酸化物粒子を含んでなる請求項1~8いずれかに記載のセラミック電子部品。

【請求項10】 前記無機酸化物粒子がフレーク状である請求項9に記載のセラミック電子部品。

【請求項11】 前記フレーク状の無機酸化物粒子がマイカ粉末およびモンモリロナイトを主成分とする粘土粉末から選ばれる一種またはこれらの混合物である請求項10に配載のセラミック電子部品。

【請求項12】 前記外部電極焼結体の金属成分が60~97重量%、ガラス成分が3~40重量%の範囲である請求項1に記載のセラミック電子部品。

【請求項13】 前記内部電極のNi含量が90~10 0重量%の範囲で、その他の金属成分が0~10重量% の範囲である請求項1に記載のセラミック電子部品。

【請求項14】 前記内部電極を構成するその他の金属成分が、Fe, Co, Cu, Crから選ばれる少なくとも一つの金属である請求項13に記載のセラミック電子部品。

【請求項15】 N:が主要金属成分である内部電極を 具備するセラミック電子部品の外縁に付設される外部電 極を含む電子部品を製造する方法であって、

Ag粉末とCu粉末とを混合した金属粉末、Cu-Ag合金からなる金属粉末、Cu粉末の表面をAgでコートした金属粉末、およびAg粉末の表面をCuでコートした金属粉末から選ばれる少なくとも1種の金属粉末と、ガラスフリットと、

バインダー用有機物質とを含む塗料を前記セラミック電子部品の外縁に塗布して塗膜を形成し、

しかる後に、前記塗膜を低酸素分圧の雰囲気下において 500~800℃の範囲の温度で焼成することにより前 記外部電極を形成することを特徴とするセラミック電子 部品の製造方法。

【請求項16】 前記塗料がAgおよびCu各々と合金を形成しその融点がAgおよびCu各々の融点よりも低下する金属成分から選ばれる少なくとも一種の金属粉末または金属酸化物粉末をその他の添加物として含有する請求項15に記載のセラミック電子部品の製造方法。

【請求項17】 前記塗料がBi, Ce, Ga, In, Pb, SnおよびZnから選ばれる少なくとも一種の金属粉末をその他の添加物として含有する請求項15又は16に記載のセラミック電子部品の製造方法。

【請求項18】 前記塗料がIn, Bi, SnおよびPbから選ばれる少なくとも一種の金属成分の酸化物粉末をその他の添加物として含有する請求項15または16に記載のセラミック電子部品の製造方法。

【請求項19】 前記金属粉末におけるAgとCuの重量比(Ag:Cu)が1:99~99:1の範囲にある 請求項16~18のいずれかに記載のセラミック電子部 品の製造方法。

【請求項20】 前記金属粉末におけるAgとCuの重量比(Ag:Cu)が3:7~9:1の範囲にある請求項15に記載のセラミック電子部品の製造方法。

【請求項21】 前記Ag, Cuに添加されるその他の 金属粉末あるいは金属酸化物粉末の金属成分としての軍



量比が、AgとCuの総重量に対し0.001以上である請求項16~19のいずれかに記載のセラミック電子部品の製造方法。

【請求項22】 前記途料が900℃以上の軟化点を有する無機酸化物粒子を含有する請求項15~21のいずれかに記載のセラミック電子部品の製造方法。

【請求項23】 前記無機酸化物粒子がフレーク状である請求項22に記載のセラミック電子部品の製造方法。

【請求項24】 前記フレーク状の無機酸化物粒子がマイカ粉末およびモンモリロナイトを主成分とする粘土粉末から選ばれる少なくとも一種の粉末である請求項23に記載のセラミック電子部品の製造方法。

【請求項25】 前記外部電極焼結体の金属成分が60~97重量%、ガラス成分が3~40重量%の範囲である請求項15に記載のセラミック電子部品の製造方法。

【請求項26】 前記内部電極のNi含量が90~10 0重量%の範囲で、その他の金属成分が0~10重量% の範囲である請求項15に記載のセラミック電子部品の 製造方法。

【請求項27】 前記内部電極を構成するその他の金属成分が、Fe, Co, Cu, Crから選ばれる少なくとも一つの金属である請求項15に記載のセラミック電子部品の製造方法。

【請求項28】 前記外部電極の焼成時の低酸素分圧の雰囲気が、酸素分圧0ppm以上1000ppm以下の範囲である請求項15に記載のセラミック電子部品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、例えば積層セラミックコンデンサ、積層型バリスタ、誘電体共振器、圧電素子等のセラミック電子部品およびその製造方法に関し、特に外部電極と、Niが主要成分である内部電極を具備するセラミック電子部品およびその製造方法に関するものである。

[0002]

子)は高温で低酸素分圧下にさらされると、そのセラミック成分が還元されて、特性劣化を引き起こす場合があり、外部電極の形成に細心の注意が必要であった。

【0003】前記のように、Ni内部電極を具備するセラミック電子部品の外部電極をCu粉を含む塗膜の焼結により形成する際、大気中ではCuおよびNiが容易に酸化されるため、これらの酸化を防止するために低酸素分圧の雰囲気下にて焼結する必要があり、通常、N2ガス雰囲気下にて焼結が行われる。通常工業的に使用されるN2ガス雰囲気には微量酸素が含まれており、その酸素分圧は数ppmに及ぶが、焼結前に塗膜に含まれるバインダーやCu粉そのものがN2ガス雰囲気中の微量酸素を燃焼や酸化により消費するため、実際の焼結時における雰囲気は極めて低い酸素分圧になり、その結果、セラミック電子部品(セラミック素子)のセラミック成分の還元を引き起こしてしまう場合がある。

【0004】低酸素分圧の雰囲気下において、セラミックの還元を抑制するためには、外部電極形成時の焼成温度をできるだけ低温にして、セラミックの還元反応速度を低下させる必要がある。しかし、従来の外部電極形成用の塗料、すなわち、金属材料としてCu粉のみ使用した金属塗料の塗膜では、これを低温で焼成すると、形成される外部電極自体の焼結状態が劣悪になり、かつNi内部電極との結合性も不十分となり、結果として、電気特性不良を引き起こすという問題を有していた。

[0006]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来の問題を解決するため、セラミック素子のセラミックを還元することなく、それ自体が良好な状態で焼結し、しかもNi内部電極にその一部が良好な結合性にて一体化してなる外部電極を含むセラミック電子部品およびその製造方法を提供することを目的とするものである。

[0007]

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、本発明のセラミック電子部品は、Niが主要金属成



分である内部電極を具備するセラミック電子部品の外縁に付設される外部電極を含むセラミック電子部品であって、前記外部電極が金属成分及びガラス成分を含む焼結体からなり、前記外部電極の金属成分の構成金属がAgとCuを主成分とする金属であり、かつ前記内部電極との境界部がNiとCuを主成分とする合金相で形成されていることを特徴とする。

【0008】前記セラミック電子部品においては、外部電極の金属成分の構成金属がAgとCuであり、かつ前記内部電極との境界部がNiとCuからなる合金相で形成されていることが好ましい。

【0009】また前記セラミック電子部品においては、外部電極の金属成分の構成金属が主としてAgとCuからなり、その他の成分としてAgおよびCu各々と合金を形成しその融点がAgおよびCu各々の融点よりも低下する金属成分から選ばれる少なくとも一種の金属を含み、前記内部電極との境界部がNiとCuからなる合金相で形成されていることが好ましい。

【0010】また前記セラミック電子部品においては、外部電極の金属成分の構成金属が主としてAgとCuからなり、その他の成分としてAgおよびCu各々と合金を形成しその融点がAgおよびCu各々の融点よりも低下する金属成分から選ばれる少なくとも一種の金属を含み、前記内部電極との境界部がNiとCuおよび前記その他として含む金属成分からなる合金相で形成されていることが好ましい。

【0011】また前記セラミック電子部品においては、外部電極の金属成分の構成金属が主としてAgとCuであり、その他の成分として、Bi, Ce, Ga, In, Pb, SnおよびZnから選ばれる少なくとも一種の金属を含むことが好ましい。

【0012】また前記セラミック電子部品においては、外部電極のAgとCuの重量比(Ag:Cu)が1:99~99:1の範囲にあることが好ましい。また前記セラミック電子部品においては、外部電極のAgとCuの重量比(Ag:Cu)が3:7~9:1の範囲にあることが好ましい。

【0013】また前記セラミック電子部品においては、 外部電極のその他の成分として含む金属成分の重量比が AgとCuの総重量に対し0.001以上であることが 好ましい。

【0014】また前記セラミック電子部品においては、 外部電極焼結体が、前記金属成分とは結合せず、粉体混 合時の初期の粒子形状を維持したまま存在する無機酸化 物粒子を含んでなることが好ましい。

【0015】また前記セラミック電子部品においては、無機酸化物粒子がフレーク状であることが好ましい。また前記セラミック電子部品においては、フレーク状の無機酸化物粒子がマイカ粉末およびモンモリロナイトを主成分とする粘土粉末から選ばれる一種またはこれらの混

合物であることが好ましい。

【0016】また前記セラミック電子部品においては、外部電極焼結体の金属成分が60~97重量%、ガラス成分が3~40重量%の範囲であることが好ましい。また前記セラミック電子部品においては、内部電極のNi合量が90~10重量%の範囲で、その他の金属成分が0~10重量%の範囲であることが好ましい。

【0017】また前記セラミック電子部品においては、 内部電極を構成するその他の金属成分が、Fe, Co, Cu, Crから選ばれる少なくとも一つの金属であるこ とが好ましい。

【0018】次に本発明のセラミック電子部品の製造方法は、Niが主要金属成分である内部電極を具備するもフミック電子部品の外縁に付設される外部電極を含むセラミック電子部品を製造する方法であって、前記外末とCu粉末とを混合した金属粉末、Cu粉末の表面をCu粉末の表面をCu粉末の表面をCu粉末の表面をCu粉末の表面をCu粉末の表面をCu粉末の表面をCu粉末の表面をCu粉末の表面をCu粉末の表面をCu粉末と、ガラスフリットと、バインダー用有機物質とを関末と、ガラスフリットと、バインダー用有機物質とを関を形成し、しかる後に、前記途膜を低酸素分圧の雰囲の温度で焼成し、しかる後に、前記途膜を低酸素分圧の雰囲気でにおいて500~800℃の範囲の温度で焼成ったとにより前記外部電極を得ることを特徴とする。

【0019】前記方法においては、塗料がAgおよびCu各々と合金を形成しその融点がAgおよびCu各々の融点よりも低下する金属成分から選ばれる少なくとも一種の金属粉末または金属酸化物粉末をその他の添加物として含有することが好ましい。

【0020】また前記方法においては、塗料がBi, Ce, Ga, In, Pb, SnおよびZnから選ばれる少なくとも一種の金属粉末をその他の添加物として含有することが好ましい。

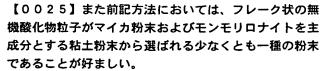
【0021】また前記方法においては、塗料が I n, B i, S n および P b から選ばれる少なくとも一種の金属成分の酸化物粉末をその他の添加物として含有することが好ましい。

【0022】また前記方法においては、金属粉末におけるAgとCuの重量比(Ag:Cu)が1:99~99:1の範囲にあることが好ましい。また前記方法においては、金属粉末におけるAgとCuの重量比(Ag:Cu)が3:7~9:1の範囲にあることが好ましい。【0023】また前記方法においては、Ag,Cuに添

【0023】また前記方法においては、Ag, Cuに添加されるその他の金属粉末あるいは金属酸化物粉末の金属成分としての重量比が、AgとCuの総重量に対し0.001以上であることが好ましい。

【0024】また前記方法においては、塗料が900℃ 以上の軟化点を有する無機酸化物粒子を含有することが 好ましい。また前記方法においては、無機酸化物粒子が フレーク状であることが好ましい。





【0026】また前記方法においては、外部電極焼結体の金属成分が60~97重量%、ガラス成分が3~40重量%の範囲であることが好ましい。また前記方法においては、内部電極のNi含量が90~100重量%の範囲で、その他の金属成分が0~10重量%の範囲であることが好ましい。

【0027】また前記方法においては、前記内部電極を構成するその他の金属成分が、Fe, Co, Cu, Cr から選ばれる少なくとも一つの金属であることが好ましい。また前記方法においては、外部電極の焼成時の低酸素分圧の雰囲気が、酸素分圧0ppm以上1000ppm以下の範囲であることが好ましい。さらに好ましい酸素分圧は0~500ppmの範囲である。

【0028】本発明のセラミック電子部品用外部電極およびその製造方法は、前記構成からなるものであり、外部電極形成用材料として、Ni内部電極のNiと合金化しやすいCu、およびCuと合金をつくり当該合金形成温度を低下させる作用のあるAgを含む金属材と、がラス材等を含有する塗料を用いることにより、500~80℃の低温で焼成しても、良好な焼結状態と、Ni内部電極との良好な結合性を有する外部電極を得ることができる。さらに、CuおよびAgと低温で合金をつり当該合金形成温度をさらに低下させる作用のあるBi、Ce、Ga、In、Pb、Sn、Zn等の金属成分を含ませることにより、より良好な焼結状態と、Ni内部電極との良好な結合性を有する外部電極を得ることができる。

【0029】以下、本発明の外部電極の形成メカニズムについて説明する。AgとCuは779℃に共晶点を持ち、AgとCuの金属粉末を混合させると779℃で液相を形成する。しかし、現実には共晶点以下の温度で一部AgとCuとが結合を開始して、融点を低下させる物質を形成し、これを起点としてさらに結合が促進され、AgとCuの共晶物質が更に形成された。従って、外部電極全体における金属の焼結性は、Cuそのものが有する焼結性に比して低温化されることとなり、実質的に外部電極全体がAg-Cu共晶点以下の温度で焼結されることとなる。

【0030】一方、共晶になった合金組成(AgとCuの共晶物質)はそれの軟化温度が低下することにより、容易に内部電極のNi表面に移行する。その結果、この共晶物質を媒体としてNiの表面からのNiとCuの合金化が促進され、合金が形成される。この際、AgとCuの共晶物質にはNiと結合しにくいAgが存在するが、AgはNiとCuの結合を阻害することなく、逆にCuをNi表面へ運ぶ役割を担うことになり、従来の金

属材としてCuのみを用いた場合よりも、低温において NiとCuの合金が形成され、内部電極と外部電極の良 好な結合状態を形成することができる。

【0031】同様のメカニズムにより、AgおよびCuと合金をつくりさらに低温で軟化させる作用のあるBiやPb、Sn、Zn等の金属は、これらを含有させることにより、さらに低温においてNiとCuの合金が形成され、内部電極と外部電極の良好な結合状態を形成することができる。場合によってはNi、Cuおよび添加金属元素で合金を形成し、非常に良好な内部電極と外部電極の結合状態を達成することができる。

【0032】ここで、Bi, In, Sn, Pb等の含有方法としては、金属成分として添加しても良いが、酸化物の形態で添加しても良い。これは、これらの酸化物が低酸素分圧の雰囲気下で焼成を行う際に、塗料に含有の燃焼と引換に容易に還元され金属成分となるためである。一般に酸化物粒子の方が比較的細かくかつ固いので、均一に塗料中に分散させ易いという利点をもち、かつ、酸化物から金属成分へと還元される際にバインダー成分の燃焼を促進し、セラミック素子の還元を抑制する働きも有するので、好ましくは酸化物の形態で添加する方が、より良好な外部電極の形成およびセラミック電子部品の製造を可能にすることができる。

【0033】以上の説明から明らかな通り本発明は、Niを主要金属成分とする内部電極と、AgとCuを主成分とする金属成分及びガラス成分を含む焼結体からなる外部電極を含むセラミック電子部品であって、外部電極と内部電極との境界部をNiとCuを主成分とする合金相で形成することにより、電極間の良接合性を達成し信頼性の高いセラミック電子部品を提供できる。

【0034】また本発明方法によれば、外部電極構成金属をCuとAgを主成分とする金属にし、さらに好ましくは外部電極のAg:Cuの重量比を3:7~9:1とし、これらを低酸素分圧の雰囲気下において500~800℃の範囲の低温で焼成して軟化させることにより、全体がCuーAgを主成分とした合金相で構成され、Ni内部電極との境界部にNiーCuを主成分とした合金相が形成された外部電極を得、これにより、外部電極の低温焼結化が可能となり、セラミック電子部品のセラミック成分の還元による電気特性の劣化を防止でき、かつ外部電極の製造コストを低減化できる。

[0035]

【実施例】以下、実施例を用いて本発明をさらに具体的 に説明する。

(実施例 1) Ni 内部電極と本発明の外部電極との結合 (合金化)状態をモデル的に調べるため、平均粒径 0. $5 \mu m O C u 粉を 100 重量部、バインダー成分として$ エチルセルロースを <math>2 重量部、溶剤としてテルビネオールを 30 重量部とともに混練した金属塗料を作製した。 別に、平均粒径 0. $5 \mu m O C u 粉と平均粒径 <math>1 \mu m O$



A g 粉を表 1 に示す重量比で混合し(混合合計量 1 0 0 重量部)、バインダー成分としてエチルセルロース 2 重量部、溶剤としてテルピネオールを 3 0 重量部とともに混練した金属塗料とを作製した。各々の塗料について、塗料をNiメタル箔上に塗布して乾燥させ、塗膜をN2 雰囲気中で 5 0 0 ~ 7 5 0 ℃の温度で焼成することにより外部電極材料を作製した。N2 ガスは 2 0 ~ 3 0 p p mの酸素分圧を有するガスであった。

【0036】焼成後、Niと外部電極材料との結合状態を調べるため、断面の合金相の状態を光学顕微鏡で観察した。その結果、Agを添加したものには低温からはっきりとした合金相が観察され、その合金相はCuとNiだけの合金であることが元素分析の結果わかった。この合金相の厚さを示したのが表1である。

【0037】 【表1】

合金相 厚 み		A g 重量比 (%)									
F (μ		0 1 10 30 50 70 90							9 9		
	500	_	-	_	0. 3	0. 4	0. 2	0. 1	-		
温	600	-	-	0.1	0. 5	1. 2	0.4	0. 2			
皮	650	_	-	0.3	1. 3	3.0	1.1	0.5			
(℃)	700		0. 2	0.7	2. 4	4. 2	2. 3	1. 2	0.1		
	750	0.1	0.5	1.1	3.8	6.8	3.5	2.0	0.1		

(注) 一:検出下限以下

【0038】表1より明かなように、CuとNiは本来合金を形成し易い金属ではあるが、Cu粉単独でNi膜と合金を形成するには高い温度を必要とし、一方、Cu粉にAg粉を添加することにより低温においてもNiとCuの合金を作る作用があることがわかった。特に金属材料中のAg重量%が30~90の場合、その合金化も著しく、500℃という低温でも合金化が確認できた。

【0039】本実施例においてはCu粉末とAg粉末の混合粉を用いたが、Ag-Cu合金粉末、Cu粉末にAgをコートした粉末およびAg粉末にCuをコートした粉末を用いても、同様の結果が得られた。

【0040】(実施例2)Ni内部電極と本発明の外部電極との結合(合金化)状態をモデル的に調べるため、平均粒径0.5 μ mのCu粉のみをバインダー成分としてのエチルセルロース、溶剤としてのテルピネオールとともに混練した金属塗料と、平均粒径0.5 μ mのCu

【0041】 【表2】

合金相 厚 み		A g 重量比 (%)									
(μ		0	1	1 0	3 0	5 0	7 0	9 0	99		
温 度 (℃)	500 600 650 700 750	 - 0. 2 0. 5	 0. 2 0. 4 0. 8 1. 5	0.3 0.6 1.6 3.0 7.5	0. 7 1. 2 3. 5 5. 5 10. 5	1. 2 2. 2 5. 0 8. 5 15. 0	0. 8 1. 5 4. 0 6. 0 12. 0	0. 4 0. 8 2. 0 3. 5 8. 5	0. 1 0. 3 0. 6 1. 0 2. 0		

(注) -:検出下限以下

【0042】表2より明かなように、CuとNiは本来 合金を形成し易い金属ではあるが、Cu粉単独でNi膜 と合金を形成するには高い温度を必要とし、一方、Cu 粉にAg粉、Sn粉を添加することにより低温において もNiとCuを主成分とする合金を作る作用があることがわかった。さらに実施例1との比較から、単にAg粉だけを添加するよりも、Sn粉も添加した方がより合金を形成し易いことがわかった。この場合、金属材料中の





Ag重量%が1~99の広い範囲において、顕著に合金化が達成され、500 $^{\circ}$ という低温でも合金化が確認できた。

【0043】本実施例ではCu, Agに添加するその他の金属成分Snの重量比がAgとCuの総重量に対し0.02の場合の実験を記載したが、その他の金属成分Snの重量比がAgとCuの総重量に対し0.001以上でその合金形成効果が確認された。

【0044】また、本実施例では、Cu, Agに添加するその他の金属成分としてSnについて行った実験を記載したが、その他AgおよびCuと合金を形成し、その融点がAgおよびCu各々の融点よりも低くなる金属元素について詳細に確認を行ったところ、同様の効果が得られ、低温において合金形成が確認された。

【0045】(実施例3)Ni内部電極と本発明の外部 電極との結合(合金化)状態をモデル的に調べるため、 平均粒径0.5μmのCu粉のみをバインダー成分とし てのエチルセルロース、溶剤としてのテルピネオールとした。 ともに混練した金属塗料と、平均粒径 0.5μmのCc 粉と平均粒径 1μmのAg粉を所定の比率で配合し、さらに平均粒径 0.5μmのPbO粉を重量比でAgらになるよりとしてのの数値量に対しPb分としてのの5になるよりとしてのエチルピネオールとともに混練したのアルピネオールとともに混練した。これら各々の塗料についれる属塗料とを作製した。これら各々の塗料についれる属塗料とを作製した。よりというにして外部電極材料との結合であるにした。その結果、CuにAgとPbOを添加したの規範を した。その結果、CuにAgとPbOを添加したのの結果、CuにAgとPbOを添加したのはには を関いている。この合金相の関さを示したのが表3である。この合金相の厚さを示したのが表3である。

[0046]

【表3】

合金相		Ag重量比(%)									
厚 (μ	み m)	0	1	10	3 0	5 0	70 90 9				
	500	_	_	0. 1	0.4	0.8	0. 6	0. 2	_		
温	600	_	_	0.3	0.8	1. 5	1. 2	0.5	-		
度	650	-	0.3	1.0	2. 0	4.0	3. 0	1.5	0. 5		
(°C)	700	-	0.6	1.8	3. 5	7. 5	5. 5	2. 5	0.8		
	750	0.1	1. 2	4.0	6. 5	13.0	9.5	5. 5	1.8		

(注) -:検出下限以下

【0047】表3より明かなように、CuとNiは本来合金を形成し易い金属ではあるが、Cu粉単独でNi膜と合金を形成するには高い温度を必要とし、一方、Cu粉にAg粉、PbO粉を添加することにより低温においてもNiとCuの合金を作る作用があることがわかった。さらに実施例1との比較から、単にAg粉だけを添加するよりも、PbO粉も添加した方がより合金を形成し易いことがわかった。この場合、金属材料中のAgが1~99重量%の広い範囲において、顕著に合金化が違成され、500℃という低温でも合金化が確認できた。

【0048】本実施例ではCu, Agに添加する金属酸化物PbOの金属Pb分としての重量比がAgとCuの総重量に対し0.005の場合の実験を記載したが、AgとCuの総重量に対し0.001以上でその合金形成効果が確認された。

【0049】また、本実施例では、Cu, Agに添加する金属酸化物としてPbOについて行った実験を記載したが、その他バインダー燃焼を促進しそれ自体は還元される金属酸化物であるBiやIn, Sn等の酸化物についても詳細に確認を行ったところ、同様の効果が得られ、低温において合金形成が確認された。

【0050】(実施例4)金属粉末100重量部、ガラ

スフリット6重量部、及びバインダーとしてのエチルセルロース3重量部を、溶剤としてのテルピネオールとともに混練して金属塗料を作製した。ここで、金属粉末には、平均粒径0.8μmのCu粉および平均粒径1.5μmのAg粉のうちのいずれか一方のみ、あるいはこれらを所定比で混合したものを用いた。また、その他の成分として平均粒径0.5μmのSnO2粉末を、Sn分として重量比でAgとCuの総重量の0.01になるように混合した塗料も同様にして作製した。さらに、その他の成分として平均粒径1.0μmのZn粉末を、重量比でAgとCuの総重量の0.01になるように混合した塗料も同様にして作製した。

【0051】評価用の素子として、チタン酸バリウム系 誘電体からなる、Ni内部電極積層セラミックコンデン サ(F特性、0.1μF品、約2.0mm×1.25m m×厚み0.65mm)を用い、この素子の端部に前記 金属塗料を塗布乾燥し、N2雰囲気中で650℃で焼成 を行って外部電極を形成した。また、従来例(比較例) として、金属粉末をCu粉単独にした以外は前記金属塗 料と同様にして作製した金属塗料を用い、前記Ni内部 電極積層セラミックコンデンサの端部に塗布乾燥し、N 2 雰囲気(N2 ガスは20~30ppmの酸素分圧を有





していた)中で900℃にて焼成を行って外部電極を形成した。そして、この後、内部電極のNiと外部電極との結合状態の指標として、各試料毎の容量を確認した。

その結果が表 4 である。 【 0 0 5 2 】 【 表 4 】

焼成	温度(℃)	650						900				
Ag重i	量比(%)	0	1	10	30	50	60	70	90	99	1 0 0	0
平均	無添加	25	35	52	108	109	107	93	78	45	18	107
容量	SnO ₂ 入	30	65	105	107	106	109	108	106	70	35	
(nF)	Zn入り	25	57	85	105	109	107	104	88	62	30	_

(注) -: 未実験

【0053】表4より明かなように、650℃での塗料 の焼成では、金属粉末としてCu粉単独あるいはAg粉 単独を含有する塗料を用いて外部電極を形成した試料 は、Ni内部電極と外部電極との接合が悪く、容量の引 き出しが不完全(従来例における容量引き出し率:0~ 50%)であったが、金属粉末としてCu粉とAg粉を 混合したものを含有する塗料を用いて外部電極を形成し た試料は、いずれも内部電極のNiと外部電極との接合 が良化し、規定容量が引き出せる傾向がみられた。特 に、Ag粉を金属粉全体当たり30~90重量%含有す るものはかなり接合が良化しており、中でも30~60 重量%含有するものは全数で良好な容量を引き出すこと ができた。金属粉末としてCu粉単独を含有する塗料を 焼成して得られる電極の場合、焼成温度を900℃に上 げることにより、容量の引き出しは良化した。本実施例 における容量引き出し率:95~100%、レベルの低 いものでも80%以上であった。

【0054】また、Cu粉とAg粉を混合したものにその他の成分としてSnO2粉を添加含有する塗料を用いて外部電極を形成した試料は、いずれも内部電極のNiと外部電極との接合がさらに良化し、規定容量が引き出せる傾向がみられた。この場合、Ag粉を金属粉全体当たり1~99重量%含有するものは全数で良好な容量を引き出すことができた。さらに、Cu粉と添けな容量を引き出すことができた。さらに、Cu粉と添けな容量を引き出すことができた。この場合ものは全数で良が引き出せる傾向がみられた。この場合も、Ag粉を金属粉全体当たり1~99重量%含有するもので接合が良化しており、中でも30~70重量%含有するものは全数で良好な容量を引き出すことができた。

【0055】図1は本発明の一実施例のセラミックを用いたコンデンサの電極構造を示すもので、Ni内部電極と外部電極の接合部分を概略的に示した断面図である。 すなわち、金属粉末としてCu粉単独を含有する塗料の 塗膜を焼成して外部電極を形成した試料及びCu粉とA g粉をAg粉が金属粉末全体当たり50重量%となるよ う混合したものを含有する塗料の塗膜を焼成して外部電 極を形成した試料、さらにはCu粉とAg粉をAg粉が 金属粉末全体当たり50重量%となるよう混合したもの にSnO2 粉をSnとして重量比でAgとCuの総重量 の0.01になるよう添加したものを含有する塗料の塗 膜を焼成して外部電極を形成した試料のNi内部電極と 外部電極の接合部分を概略的に示した断面図である。図 2、図3は図1中の符号Aで特定した部分を拡大して示 した図で、図2がAg粉を金属粉末全体当たり50重量 %含有させた塗料の塗膜を650℃で焼成して外部電極 を形成した試料、あるいはСu粉とAg粉をAg粉が金 属粉末全体当たり50重量%となるよう混合したものに SnO2 粉をSnとして重量比でAgとCuの総重量の 0.01になるよう添加したものを含有する塗料の塗膜 を、N2 雰囲気中で650℃で焼成して外部電極を形成 した試料、あるいは金属粉末としてCu粉単独を含有す る塗料の塗膜を900℃で焼成して外部電極を形成した 試料のコンデンサの電極構造であり、図3がCu粉単独 を含有する塗料の塗膜を650℃で焼成して外部電極を 形成した試料のコンデンサの電極構造である。これらの 図において、1は誘電体層(セラミック層)、2はNi 内部電極、3は外部電極、4はCu焼結粉、5はNi-Cu合金相またはNi-Cu-Sn合金相(Ni-Cu を主要成分とする合金相)、6はCu-Ag合金相また はCuーAgーSn合金相(CuーAgを主要成分とす る合金相) あるいはCu金属相、7は空孔である。

【0056】図3に示されるように、金属粉末としてCu粉単独を含有する塗料の塗膜を650℃で焼成して外部電極を形成した試料では、電極間の接合状態が良くわからないが、図2に示されるように、Ag粉を金属粉末全体当たり50重量%含有させた塗料の塗膜を650℃で焼成して外部電極を形成した試料の場合は電極間、すなわち、外部電極3の内部電極2との境界部にてNi-Cu合金相が成長している状態が観察された。また、こ





の場合は外部電極内の金属結合もCu粉単独の場合よりも促進され、電極としての連続性も良化していることが確認できた。また、Cu粉単独を含有する塗料の塗膜を900℃で焼成して外部電極を形成した場合は、前記と同様の合金状態および電極連続性が確認された。

【0057】さらにCu粉とAg粉を混合したものにその他添加する成分としてSnO2粉を添加した塗料の塗膜を650℃で焼成して外部電極を形成した試料でも、図2に示されるように、電極間、すなわち、外部電極3の内部電極2との境界部にてNi-Cu-Sn合金相が成長している状態が観察された。また、この場合も外部電極内の金属結合がCu粉単独の場合よりも促進され、電極としての連続性もさらに良化していることが確認できた。

【0058】本実施例においてはCu粉とAg粉を混合したものにその他添加する成分としてSnO2粉を添加した場合の外部電極構造を例として図に示したが、その他、AgおよびCuと合金を形成し、その融点がAgおよびCu各々の融点よりも低くなる金属元素を添加した場合についても詳細に確認を行ったところ、同様の外部電極構造が確認された。

【0059】 (実施例5) 平均粒径0. 5μ mのCu粉末及び平均粒径1. 0μ mのAg粉末とガラスフリットを、粉体全体当たりそれぞれが50重量%, 42重量%, 8重量%となるよう配合してなる粉体100重量部

と、バインダー成分としてのエチルセルロース3重量部 を、溶剤としてのテルピネオールとともに混練して金属 塗料を得た。この金属塗料を実施例4と同様にしてNi 内部電極積層セラミックコンデンサ素子の端部に塗布乾 燥し、N2 雰囲気中(N2 ガスは20~30 p p m の酸 素分圧を有する)、600℃で焼成して外部電極を形成 したもの、700℃で焼成して外部電極を形成したも の、800℃で焼成して外部電極を形成したものをそれ ぞれ100個づつ作製した。その後、このようにして作 製した試料(300個)のそれぞれについて高温負荷加 速寿命試験を行った。かかる試験は、試料の外部電極に Ni一半田メッキを施した後、これを所定の基板上に実 装し、150℃でDC250Vを印加するものである。 また、比較用の試料として、金属粉末が C u 粉単独であ ること以外は前記と同様にして作製した塗料を、前記N i内部電極積層セラミックコンデンサ素子の端部に塗布 乾燥し、N2 雰囲気中900℃で焼成して外部電極を形 成したものを100個作製し、前記と同様の高温負荷加 速寿命試験を行った。

【0060】表5がその結果で、表中の平均寿命時間 (Hr)は各試料(素子)における絶縁抵抗が劣化しショートするまでの平均時間を示している。

[0061]

【表5】

試料名	焼成温度(℃)	平均寿命時間(Hr)
CuーAg 外部電極品	6 0 0 7 0 0 8 0 0	5 5 3 7 2 1
Cu外部電極品	900	1 0

【0062】表5から明らかなように、焼成温度が上昇するにつれて素子寿命が短くなることがわかった。本発明者は解析の結果、素子寿命の低下は素子のセラミック成分の還元による特性低下が原因であることを明かにした。従って、焼成による電極形成時の素子のセラミック成分の還元が高温ほど促進され、素子特性が低下することが裏付けられ、低温焼結の優位性が明かとなった。

【0063】(実施例6)平均粒径0.5μmのCu粉末及び平均粒径1.0μmのAg粉末と、ガラスフリットを、粉体全体当たりそれぞれが54重量%,40重量%,6重量%となるよう配合してなる粉体100重量部と、バインダー成分としてのエチルセルロース3重量部と、金属材料成分(Cu粉末及びAg粉末)に対する体積占有率が5~50%となる量のモンモリロナイトを主成分とする粘土粉末とを、溶剤としてのテルピネオールとともに混練して金属塗料を得た。この金属塗料を実施例4と同様にしてNi内部電極積層セラミックコンデン

サ素子の端部に塗布乾燥し、N2 雰囲気中(N2 ガスは20~30ppmの酸素分圧を有する)で650℃で焼成を行って外部電極を形成した。その後、外部電極にNiー半田メッキを施し、所定の基板上に実装してたわみ強度試験を行った(JIS C 6484 たわみ試験に準じた)。比較用の試料として、モンモリロナイトを主成分とする粘土粉末を添加しない以外は前記と同様にして作製した塗料を用いて、Ni内部電極積層セラミックコンデンサ素子の端部に外部電極を形成したものを作製し、前記と同様のたわみ試験を行った。

【0064】試験の結果、モンモリロナイトを主成分とする粘土粉末を添加しなかった塗料を用いて外部電極を形成した比較用の試料では、3~5mm基板をたわませた時点で素子が破壊し、ショートしたが、モンモリロナイトを主成分とする粘土粉末を添加した塗料を用いて外部電極を形成した試料では、全数10mmまで素子破壊が発生しなかった。このモンモリロナイトを主成分とす





る粘土粉末の塗料への添加により、実装時の基板のたわみ負荷による試料(電子部品)の破壊を抑制することができるのは以下の理由による。すなわち、モンモリロナイトを主成分とする粘土粉末はその軟化点が900℃以上であり、塗膜を焼成して得られる外部電極内に、金属等の他の成分に結合することなくその粒子形状を保ったままランダムに分散する。このため、基板のたわみに最中内におけるモンモリロナイトを主成分とする粘土粉末と金属等の他の成分との界面が微小な滑り面になって、外部電極全体が塑性変形することになり、その結果、基板のたわみはこの外部電極の塑性変形によって吸収され、試料(電子部品)へのストレスが緩和される。

【0065】本発明者はさらにモンモリロナイトを主成分とする粘土粉末以外に、マイカ粉末、酸化チタン粉末、酸化銅粉末等の軟化点が900℃以上の他の無機酸化物粒子の添加についても検討したが、これらを添加した場合も、同様に、基板のたわみ負荷による試料(電子部品)破壊を抑制できる効果が得られることを確認できた。また、モンモリロナイトを主成分とする粘土粉末とマイカ粉末はフレーク状の粒子であり、これらを添加した場合、粒子表面積が大きく、外部電極の連続性をより

効果的に阻害するため、球状に近い粒子形状である酸化 銅や酸化チタン等の粉末を添加した場合に比べて、前述 した金属等の他の成分との界面における滑り作用はより 顕著に発現することとなり、基板のたわみ負荷による試 料(電子部品)破壊を抑制できる効果の程度が大きくな ることもわかった。なお、これらモンモリロナイトを主 成分とする粘土粉末、マイカ粉末、酸化チタン、酸化銅 等の無機酸化物は、これらから選ばれる2種以上を混合 して添加することもできる。

【0066】(実施例7)実施例5の条件において、温度600℃、外部電極の焼成雰囲気として下記の酸素分圧の異なる条件とした以外は実施例5と同一の条件でそれぞれ100個焼成し、セラミックコンデンサを得た。

(1) N₂ ガス雰囲気中の酸素分圧: 50ppm

(2) N2 ガス雰囲気中の酸素分圧: 100ppm

(3) N₂ ガス雰囲気中の酸素分圧: 500ppm

(4) N2 ガス雰囲気中の酸素分圧: 1000ppm

(5) N₂ ガス雰囲気中の酸素分圧: 2000ppm表6がその結果で、表中の平均容量(nF)は1kHz,1Vでの容量値を示している。

[0067]

【表 6】

実験番号	N ₂ ガス雰囲気中の酸素分圧 (ppm)	平均容量 (nF)	容量のバラツキ min-max (nF)
1	5 0	104	100-110
2	100	106	102-108
3	500	103	98-108
4	1000	98	88-106
5	2000	5 0	20-80

【0068】表6から明らかなように、N2 ガス雰囲気中の酸素分圧:1000ppm以下で実用的に十分な製品が得られることが確認できた。また、酸素分圧:500ppm以下ではさらに容量が安定して引き出せており、品質バラツキのない安定した製品が得られることが確認できた。

[0069]

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、Ni内部電極を具備するセラミック電子部品の外部電極を、Niと合金を形成するCuにさらにAgを配合したことにより、低温でのCuとNiとの合金形成作用が促進する。また、AgとCuにさらにその他の成分としてAgといるといるとの融点がAgおよせることがの融点よりも低下する金属成分を添加含有させるより、さらに低温でのCuとNiとの合金形成により、さらに低温でのCuとNiとの合金形成によが促進される。従って、低い焼成温度で、内部電極とのに充分な結合が得られ、かつ、強度的にも安定な外部でで、大力な結合が得られ、かつ、強度的にも安定な外部でで、大力な結合が得られ、かっ、強度的にも安定な外部でで、大力な結合が得られ、かっ、強度的にも安定な外部でで、大力な結合が得られ、かっ、強度的にも安定な外部でで、大力な結合が得られ、かっ、強度的にも安定な外部でである。また、電気的特性及び機械的特性に優れた外部でで、セラミック成分の還元

による電子部品の特性劣化をまねくことなく、低消費電 カにて製造できる効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施例のセラミックを用いたコンデンサ電極構造を示すもので、Ni内部電極と外部電極の接合部分を概略的に示した断面図である。

【図2】 本発明の一実施例のセラミックを用いたコンデンサ電極構造を示すもので、図1中の符号Aの部分の拡大断面図である。

【図3】 本発明の別の実施例のセラミックを用いたコンデンサ電極構造を示すもので、図1中の符号Aに該当する部分の拡大断面図である。

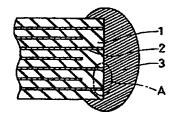
【符号の説明】

- 1 誘電体層(セラミック層)
- 2 Ni内部電極
- 3 外部電極
- 4 Cu焼結粉
- 5 Ni-Cuを主要成分とする合金相
- 6 Cu-Agを主要成分とする合金相またはCu金属

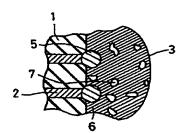
相



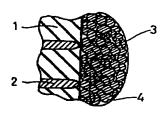
【図1】



【図2】



[図3]



J